

Darstellung und Eigenschaften der Sulfinsäurebromide

Das Massenspektrum von $C_3Br_4Cl_4S_4$ ALEXANDER SENNING, SVEND KAAE und
CHRISTIAN JACOBSEN*Chemisches Institut der Universität Aarhus, DK-8000 Aarhus C, Dänemark*

und

PATRICK KELLY

Chemisches Institut der Universität Newcastle, Newcastle-upon-Tyne, England

Trichlormethansulfinsäurebromid und *N,N*-Dimethylthionamid-säurebromid wurden dargestellt und charakterisiert. Die Verbindung $C_3Br_4Cl_4S_4$ wurde dargestellt und massenspektrometrisch untersucht.

An Sulfinsäurehalogeniden und -pseudohalogeniden waren bisher nur die Fluoride, Chloride und Isocyanate¹ bekannt. Da andererseits das Thionylbromid als stabile Verbindung bekannt ist, sollten in der vorliegenden Arbeit die Darstellungsmöglichkeiten für Sulfinsäurebromide untersucht werden. Entgegen unseren Erwartungen können wir nach unseren Untersuchungen keine allgemeine Darstellungsmethode für Sulfinsäurebromide angeben, nur in besonderen Fällen gelingt die Isolierung wohldefinierter Verbindungen dieses Typs.

Da sich bereits früher ein Derivat der Trichlormethansulfinsäure als ungewöhnlich stabil erwiesen hatte,¹ wurde als erstes die Darstellung des Trichlormethansulfinsäurebromids, $CCl_3-SO-Br$, in Angriff genommen. Bei der Umsetzung roher Trichlormethansulfinsäure² mit technischem Thionylbromid in Äther wurden neben unumgesetzter Sulfinsäure zwei Produkte erhalten, die beide nur zweiwertigen Schwefel enthielten und zwar Bromdichlormethansulfenylbromid³ *I* und ein kristallines Produkt der Summenformel $C_3Br_4Cl_4S_4$. Für diese letztere Verbindung schlagen wir versuchsweise die Struktur *II* vor.

*I**II*

$C_3Br_4Cl_4S_4$ erwies sich als chemisch recht inert und liess sich z.B. weder mit Brom noch mit Chlor zu den entsprechenden Sulfenylhalogeniden abbauen. Auch Oxydationsversuche führten weder zu den erwarteten Sulfonsäuren noch zu anderen wohldefinierten Produkten.

Die massenspektrometrische Analyse von $C_3Br_4Cl_4S_4$ wurde dadurch erschwert, dass die Analysenprobe (trotz ausgezeichneter Elementaranalysen und Einheitlichkeit im Dünnschichtchromatogramm) offenbar auch noch kleine Mengen von Br_5 - und Cl_5 -Verbindungen enthielt. Abgesehen davon ist das Massenspektrum von $C_3Br_4Cl_4S_4$ (in Tabelle 1 schematisch und in Tabelle 2 ausführlich wiedergegeben) mit der vorgeschlagenen Struktur vereinbar, aber im Hinblick auf die Verteilung der Halogenatome innerhalb des Moleküls ($CX_3-S-S-CX_2-S-S-CX_3$, $X=Br$ oder Cl) keineswegs eindeutig. Als Stütze für die oben angegebene Struktur kann man immerhin die gleichzeitige Bildung von *I* anführen. Die unsymmetrische Struktur $CX_3-S-S-S-CX_2-S-CX_3$ ($X=Br$ oder Cl) halten wir für unwahrscheinlich, können sie aber auf Grund der vorliegenden Daten nicht mit Sicherheit ausschliessen. Leider erwiesen sich die zur Verfügung stehenden $C_3Br_4Cl_4S_4$ -Kristalle als ungeeignet für eine röntgenkristallographische Untersuchung (wegen Zwillingsbildung).⁴

Offenbar wird die Bildung von *I* und $C_3Br_4Cl_4S_4$ aus Trichlormethansulfinsäure und Thionylbromid von den anwesenden Verunreinigungen (Schwefelwasserstoff, Schwefel und Chlorwasserstoff in der Trichlormethansulfinsäure und Phosphortrichlorid im Thionylbromid) katalysiert, da reine Trichlormethansulfinsäure mit reinem Thionylbromid in Abwesenheit eines Lösungsmittels Trichlormethansulfinylbromid *III* bildet.



III



IV

III entsteht auch bei der Einwirkung von Thionylbromid auf in Tetrachlor-kohlenstoff suspendiertes Kaliumtrichlormethansulfinat.

III wurde mit Hilfe der Reaktionen (1) und (2) charakterisiert. Nach (1) lieferte *III* mit Morpholin quantitativ Trichlormethansulfinsäuremorpholid (identisch mit einem authentischen Präparat) und Morpholiniumbromid.

Tabelle 1. Schematische Übersicht über das Massenspektrum von $C_3Br_4Cl_4S_4$.

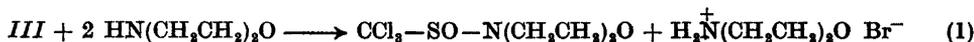
Charakteristische Fragmente:

$[C_3S_4Br_4Cl_4]^+$	
$[C_3S_3X_6]^+$	$X_6 = Br_2Cl, Br_4Cl_2, Br_3Cl_3, Br_2Cl_4, BrCl_5, Cl_6$
$[C_3S_2X_5]^+$	$X_5 = Br_3Cl, Br_2Cl_2, Br_4Cl_3, BrCl_4, Cl_5$
$[CS_2X_4]^+$	$X_4 = Br_2Cl, Br_3Cl_2, BrCl_3$
$[CS_2X_3]^+$	$X_3 = Br_2Cl, BrCl_2$
$[CS_2X_2]^+$	$X_2 = BrCl, Cl_2$
$[CSBr_2Cl]^+$	
$[CSX_3]^+$	$X_3 = Br_2, BrCl, Cl_2$
$[CSX]^+$	$X = Br, Cl$

Tabelle 2. Massenspektrum von $C_2Br_2Cl_2S_4$.

Ion	m/e (Intensität in %)			
$[C_2S_4Br_2Cl_2]^+$:	506 (0,005), 508 (0,021), 510 (0,032), 512 (0,035), 514 (0,02), 516 (0,006)			
$[C_2S_3Br_2Cl]^+$:	550 (0,001), 552 (0,005), 554 (0,005), 556 (0,004), 558 (0,006), 560 (0,004)			
$[^{12}C_2^{32}S_3^{79}Br^{81}Br_3^{35}Cl_2]^+$:	gefunden m/e 511,5226; berechnet m/e 511,5213			
$[C_2S_3Br_2Cl]^+$:	471 (0,004), 473 (0,012), 475 (0,025), 477 (0,021), 479 (0,009), 481 (0,004)			
$[C_2S_3Br_2Cl_2]^+$:	462 (0,009), 464 (0,039), 466 (0,067), 468 (0,05), 470 (0,032), 472 (0,007)			
$[C_2S_3Br_2Cl_3]^+$:	427 (0,023), 429 (0,076), 431 (0,117), 433 (0,076), 435 (0,027), 437 (0,006)			
$[C_2S_3Br_2Cl_4]^+$:	418 (0,013), 420 (0,031), 422 (0,054), 424 (0,037), 426 (0,019), 428 (0,013)			
$[C_2S_3Br_2Cl_5]^+$:	383 (0,056), 385 (0,188), 387 (0,237), 389 (0,107), 391 (0,036)			
$[C_2S_3BrCl_5]^+$:	374 (0,005), 376 (0,012), 378 (0,014), 380 (0,009), 382 (0,005)			
$[C_2S_3BrCl_4]^+$:	339 (0,055), 341 (0,15), 343 (0,14), 345 (0,056)			
$[C_2S_3Cl_4]^+$:	330 (0,0043), 332 (0,0056), 334 (0,0064), 336 (0,0043)			
$[C_2S_3Cl_5]^+$:	295 (0,023), 297 (0,044), 299 (0,031), 301 (0,013)			
$[CS_4Br_2Cl]^+$:	348 (0,012), 350 (0,033), 352 (0,04), 354 (0,024), 356 (0,004)			
$[CS_4Br_2Cl_2]^+$:	304 (0,042), 306 (0,1), 308 (0,1), 310 (0,046)			
$[CS_4Br_2Cl_3]^+$:	269 (0,02), 271 (0,051), 273 (0,04), 275 (0,015)			
$[CS_4BrCl_3]^+$:	260 (0,044), 262 (0,079), 264 (0,040), 266 (0,019)			
$[CS_4BrCl_2]^+$:	225 (0,06), 227 (0,098), 229 (0,05)			
$[CS_4BrCl]^+$:	190 (0,17), 192 (0,71), 194 (0,26)			
$[CS_4Cl_2]^+$:	146 (0,22), 148 (0,18), 150 (0,04)			
$[CSBr_2Cl]^+$:	237 (0,037), 239 (0,086), 241 (0,071), 243 (0,026)			
$[CS_3Br_2]^+$:	313 (0,011), 315 (0,035), 317 (0,036), 319 (0,018)			
$[CSBr_2]^+$:	202 (1,64), 204 (3,22), 206 (1,71)			
$[CSBrCl]^+$:	158 (16,7), 160 (22,7), 162 (6,36)			
$[CSBr]^+$:	123 (11,3), 125 (11,5)			
$[CSCl_2]^+$:	114 (41,0), 116 (28,2), 118 (5,4)			
$[CSCI]^+$:	79 (90,1), 81 (35,9), 83 (1,41)			
$[CSCI]^*$:	39,5 (1,35), 40,5 (0,47)			
$[CS_2]^+$:	76 (100), 77 (2,69), 78 (8,91)			
$[CS_2]^*$:	38 (11,8)			
$[CS]^+$:	44 (28,2), 46 (1,31)			
$[CBr_2]^+$:	249 (0,023), 251 (0,061), 253 (0,057), 255 (0,019)			
$[CBr_2Cl]^+$:	205 (0,26), 207 (0,46), 209 (0,31)			
$[CBrCl_2]^+$:	161 (0,95), 163 (1,05), 165 (0,44)			
$[CBr_2]^*$:	170 (0,064), 172 (0,09), 174 (0,058)			
$[CBr]^+$:	91 (0,62), 93 (0,6)			
$[CCl_2]^+$:	82 (3,62), 84 (1,76), 86 (0,26)			
$[CCl]^+$:	47 (4,19), 49 (1,44)			
$[S_4Br_2]^+$:	222 (0,046), 224 (0,172), 226 (0,074)			
$[S_4Br]^+$:	143 (0,1), 145 (0,1)			
$[S_4]^+$:	64 (5,55), 66 (0,44)			
$[SBr]^+$:	111 (0,4), 113 (0,42)			
$[SBr]^*$:	67 (0,59), 69 (0,22)			
$[SBr]^*$:	12 (1,95)			
$[S]^+$:	32 (9,68), 34 (0,41)			
$[Br]^+$:	79 (90,1), 81 (35,9)			
$[Cl]^+$:	35 (4,46), 37 (1,51)			

Als Verunreinigungen waren HBr und HCl anwesend. Das Molekülion wurde nicht beobachtet. Der grösste Teil der Zuordnungen wurde mit Hilfe der hochauflösenden Massenspektrometrie überprüft.

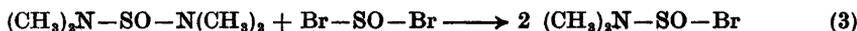


Nach (2) wurde aus *III* und Diazomethan Trichlormethylbrommethylsulfoxid *IV* erhalten (Sulfinylchloride liefern unter diesen Bedingungen bekanntlich Chlormethylsulfoxide⁵).



Bei der Umsetzung von Natriumchlormethansulfinat, Natriumbenzolsulfinat oder Benzolsulfinsäure mit Thionylbromid wurden schlecht definierte Produkte erhalten, die bei der Reaktion mit sekundären Aminen jeweils nur die entsprechenden Sulfonamide lieferten.

In Anlehnung an die Vorschrift zur Darstellung von *N,N*-Dimethylthionamidsäurechlorid⁶ konnten wir aus *N,N,N',N'*-Tetramethylsulfinamid und Thionylbromid das *N,N*-Dimethylthionamidsäurebromid *V* darstellen.



V

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Umsetzung von roher Trichlormethansulfinsäure mit technischem Thionylbromid. Eine Mischung von 156,2 g (0,85 Mol) roher Trichlormethansulfinsäure,² 300 ml trockenem Äther und 194,4 g (0,93 Mol) technischem Thionylbromid wurde unter Rühren 3 Stunden unter Rückfluss gekocht. Nach Abdestillieren des Äthers hinterblieben zwei rote Flüssigkeiten, von denen die leichtere hauptsächlich aus Trichlormethansulfinsäure bestand. Die schwerere Flüssigkeit lieferte bei der Vakuumdestillation zwischen 35° und 56°/0,4 mm 38,9 g rohes Bromdichlormethansulfinylbromid.³ Eine analysenreine Probe siedete bei 38–41°/0,3 mm. (Gef. C 5,75; Br 56,43; Cl 24,68; S 11,64. Ber. für $\text{CBr}_2\text{Cl}_2\text{S}$: C 4,37; Br 58,17; Cl 25,80; S 11,67). Der Destillationsrückstand wurde dreimal aus Petroläther und zweimal aus Äther umkristallisiert und lieferte 3 g Tetrabromtetrachlortetrathiaheptan, F: 94–97°. (Gef. C 5,82; H 0,12; Br 50,89; Cl 22,62; S 20,29. Ber. für $\text{C}_4\text{Br}_4\text{Cl}_4\text{S}_4$: C 5,76; H 0,00; Br 51,08; Cl 22,67; S 20,50).

Trichlormethansulfinylbromid III. Methode A: Zu 73 g (0,40 Mol) Trichlormethansulfinsäure wurden bei 0° unter Rühren 125 g (0,60 Mol) doppelt vakuumdestilliertes Thionylbromid zugesetzt und 3 Stunden bei dieser Temperatur sowie über Nacht bei Zimmertemperatur gerührt. Von den beiden Schichten wurde die schwerere vakuumdestilliert. Man erhielt 70 g (71 %) rohes *III*, Kp 50–54°/2,7 mm.

Methode B: 26 g (0,118 Mol) Kaliumtrichlormethansulfinat wurden in 30 ml Tetrachlorkohlenstoff aufgeschlemmt und unter Rühren mit 40 g (0,192 Mol) frisch destilliertem Thionylbromid versetzt. Nach 5 Stunden Rührens wird filtriert und destilliert. Man erhält 14 g (48 %) *III*, Kp. 44–48°/1,3 mm.

Da sich von *III* ($\nu_{\text{SO}} 1185 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$, gemessen in CCl_4) keine befriedigenden Elementaranalysen erhalten lassen, wurde es durch Umsetzung mit Morpholin nach (1) und mit Diazomethan nach (2) charakterisiert.

Umsetzung von III mit Morpholin. 5,05 g (0,02 Mol) *III* wurden in trockenem Äther gelöst und mit 5,5 g (0,06 Mol) Morpholin versetzt. Man filtriert von 3,65 g (0,02 Mol) Morpholinumbromid ab und erhält aus dem Filtrat nach Einengen und Umkristallisation aus Benzin Trichlormethansulfinsäuremorpholid, F: 85–87° (Rohausbeute 4,7 g = 0,02 Mol), das mit einem aus Trichlormethansulfinylchlorid² und Morpholin bereiteten authentischen Präparat identisch ist. (Gef. Cl 41,60. Ber. für $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}_3\text{NOS}$: Cl 42,12).

Umsetzung von III mit Diazomethan. Zu einer 3 Stunden über Kaliumhydroxid und 1 Stunde über Natrium getrockneten ätherischen Lösung von 0,06 Mol Diazomethan wurden

13 g (0,05 Mol) *III* zugesetzt. Vakuumdestillation lieferte eine Fraktion bei 61–80°/0,1 mm, aus der bei nochmaliger Destillation bei 64–67°/0,1 mm 2,0 g (15 %) *IV* erhalten wurde. Das NMR-Spektrum besteht aus zwei Dubletts bei 5,15 τ und 5,85 τ , $J_{\text{H-H}} = 10,3$ Hz. (Gef. C 9,51; H 1,01; Br 31,97; S 12,77. Ber. für $\text{C}_2\text{H}_4\text{BrCl}_3\text{OS}$: C 9,23; H 0,78; Br 30,69; S 12,31).

N,N-Dimethylthionamid säurebromid *V*. Unter Rühren wurde eine Lösung von 5,0 g (0,024 Mol) Thionylbromid in 15 ml trockenem Benzol zu einer Lösung von 3,0 g (0,021 Mol) *N,N,N',N'*-Tetramethylsulfinamid * zugetropft. Nach 1 Stunde weiteren Rührens wurde im Vakuum destilliert. Zwischen 58°/2,0 mm und 64°/1,0 mm gingen 5,0 g (69 %) *V* ($\nu_{\text{SO}} 1187 \text{ cm}^{-1}$, gemessen in CH_2Cl_2) über (Gef. Br 46,6. Ber. für $\text{C}_2\text{H}_4\text{BrNOS}$: Br 46,45).

Das Massenspektrum von $\text{C}_2\text{Br}_4\text{Cl}_4\text{S}_4$ wurde mit einem A.E.I.-Massenspektrometer Typ MS 9 aufgenommen. Die Substanz wurde im Direkteinlassverfahren eingebracht, die Spannung betrug 70 Elektronenvolt und die Temperatur der Ionisationskammer etwa 100°.

Wir danken Herrn Professor Dr. Hakon Lund, Aarhus, für die Bereitstellung von Institutsmitteln und der Firma Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen, für Chemikalien-spenden.

Anmerkung bei der Korrektur: Nach Einreichung unseres Manuskripts nahmen wir Kenntnis von der Arbeit von Ratcliffe und Shreeve (*J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968) 5403), in der unter anderem das Trifluormethansulfinylbromid, $\text{CF}_3\text{-SO-Br}$, beschrieben wird. Diese Verbindung disproportioniert sich bereits bei 25° quantitativ zu $\text{CF}_3\text{-S-Br}$ und $\text{CF}_3\text{-SO}_2\text{-Br}$ und konnte daher nur unvollkommen charakterisiert werden.

LITERATUR

1. Senning, A. *Angew. Chem.* **78** (1966) 1100.
2. Schöllkopf, U. und Hilbert, P. *Angew. Chem.* **74** (1962) 431; und private Mitteilung.
3. Ospenson, J. N. (California Spray-Chemical Corp.), U.S. Patent 2824136 (1958); *Chem. Abstr.* **52** (1958) 11890.
4. Hazell, A. *Private Mitteilung*.
5. Ayça, E. *Rev. Fac. Sci. Univ. Istanbul Ser. C* **22** (1957) 371; *Chem. Abstr.* **53** (1959) 11287.
6. Houben-Weyl, *Methoden der organischen Chemie*, Band 9 (1958) 734.

Eingegangen am 13. Mai 1968.